

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002421

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-042494  
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18.2.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月19日  
Date of Application:

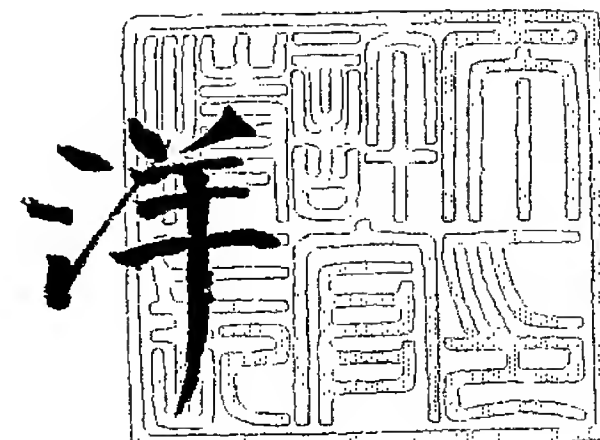
出願番号 特願2004-042494  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-042494]

出願人 出光興産株式会社  
Applicant(s):

2005年 1月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



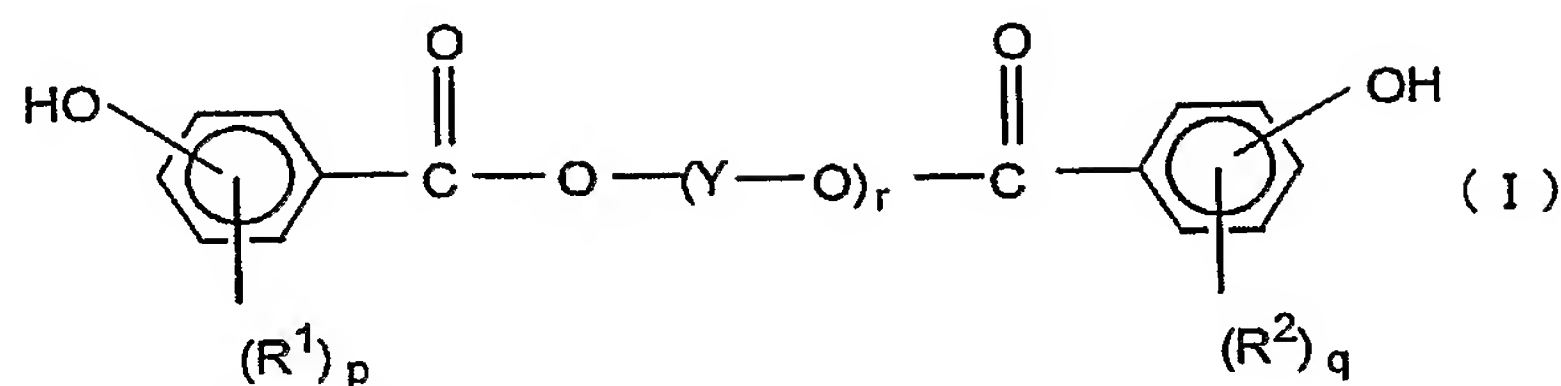
【書類名】 特許願  
【整理番号】 IP1004  
【提出日】 平成16年 2月19日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 64/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 菅 浩一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
    【氏名】 斉藤 雅俊  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183657  
    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100078732  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大谷 保  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100081765  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 東平 正道  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003171  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0000936  
    【包括委任状番号】 0000758

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式 (I)

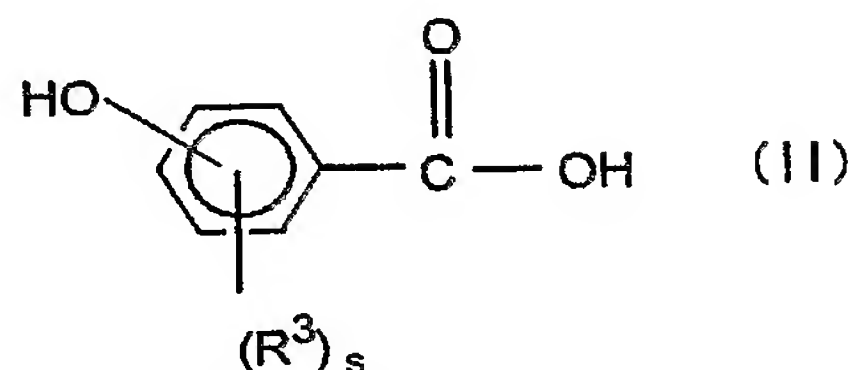
## 【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、 $\text{Y}$  は炭素数 2 ～ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $p$  及び  $q$  は 0 ～ 4 の整数であり、 $r$  は 2 ～ 450 の整数である。)

で表され、下記一般式 (II)

## 【化 2】

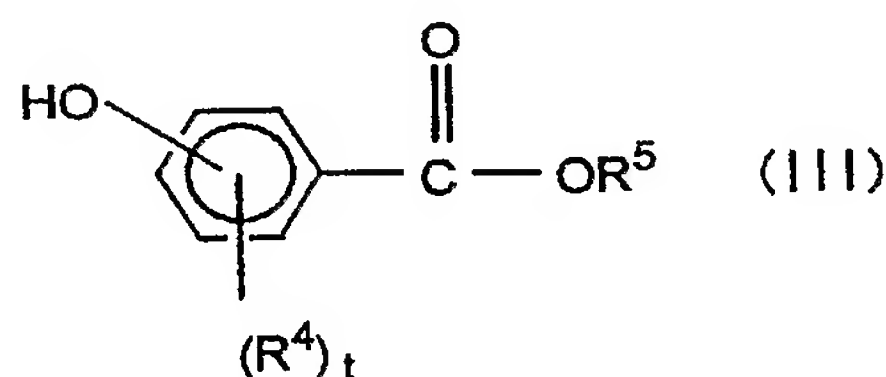


(式中、 $\text{R}^3$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す。 $s$  は 0 ～ 4 の整数である。)  
で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量が 0.05 質量% 以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

## 【請求項 2】

下記一般式 (III)

## 【化 3】



(式中、 $\text{R}^4$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。 $t$  は 0 ～ 4 の整数である。)  
で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が 1.0 質量% 以下である請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

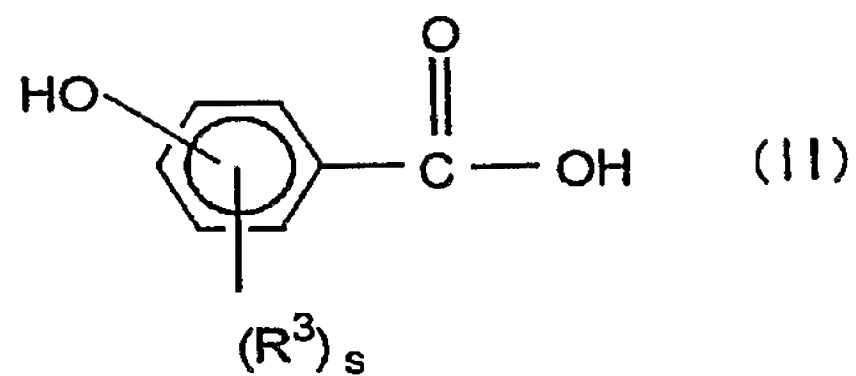
## 【請求項 3】

一般式 (I) において、 $r$  が 2 ～ 200 である請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

## 【請求項 4】

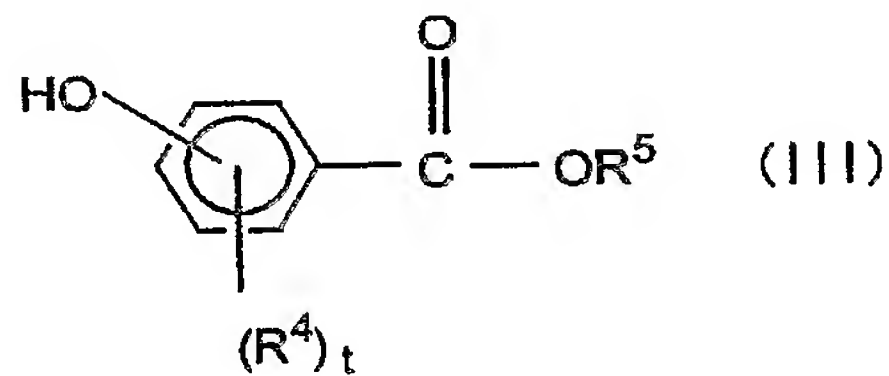
下記一般式 (II)

## 【化4】



(式中、 $\text{R}^3$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示す。 $s$  は 0～4 の整数である。)  
で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式 (III)

## 【化5】



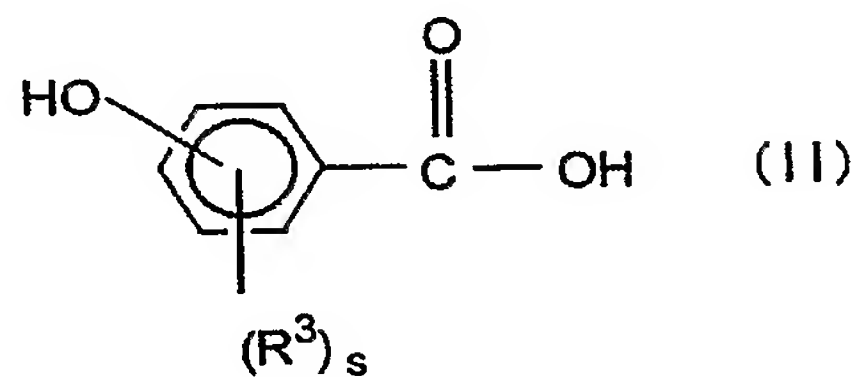
(式中、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～10 のアルキル基を示す。 $t$  は 0～4 の整数である。)

で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させて得られる請求項 1～3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

## 【請求項5】

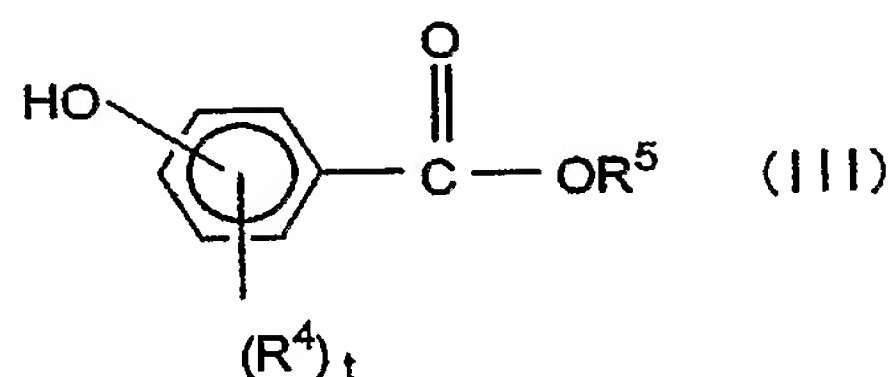
下記一般式 (II)

## 【化6】



(式中、 $\text{R}^3$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示す。 $s$  は 0～4 の整数である。)  
で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式 (III)

## 【化7】

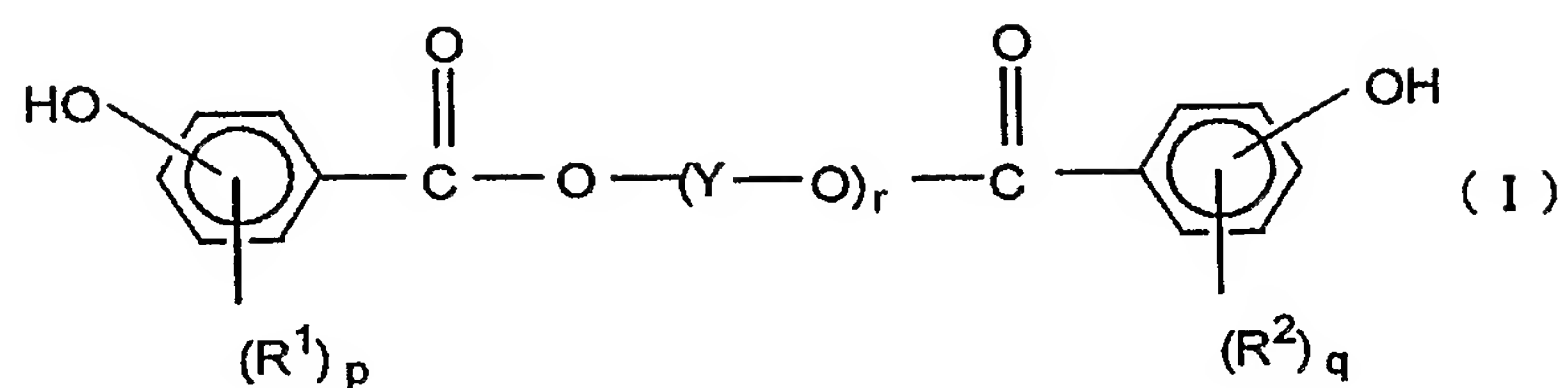


(式中、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～10 のアルキル基を示す。 $t$  は 0～4 の整数である。)

で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコー

ルとをエステル化反応させて、下記一般式 (I)

【化 8】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1～3 のアルキル基を示し、Y は炭素数 2～15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。p 及び q は 0～4 の整数であり、r は 2～450 の整数である。)

で表される化合物を含む反応混合物を得た後、該反応混合物をアルカリ性水溶液で処理することを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。

【請求項 6】

アルカリ性水溶液の pH が 8～11 である請求項 5 に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂製造用モノマー及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、高純度のジエステルジオールからなるポリカーボネート樹脂製造用モノマー及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート（以下、PCと略記することがある。）樹脂は主にビスフェノールAを原料として製造され、耐衝撃性が優れる透明樹脂として広く利用されている。一方で、PC樹脂は絶えず諸特性の改良が要望されている。その改良方法として、ビスフェノールA以外の構造を有する化合物を用いて共重合する手法などが用いられている。例えば、脂肪鎖を導入することにより、流動性が向上することが知られている。

また、ポリアルキレンエーテルグリコールビス（ヒドロキシ安息香酸エステル）を用いてポリエーテルポリカーボネートブロック共重合体を製造することが開示されている（例えば、特許文献1参照）。この場合、ポリアルキレンエーテルグリコールビス（ヒドロキシ安息香酸エステル）については、精製操作が行われていない。

また、ポリアルキレンエーテルグリコールビス（ヒドロキシ安息香酸エステル）は、PC樹脂製造用以外に、ポリウレタンやエポキシ樹脂の製造に用いることが提案され、その合成方法も開示されているが、この場合も特に精製操作についての記載はない（例えば、特許文献2及び3参照）。

PC樹脂の製造方法としては、界面重合法や熔融重合法などが知られており、そのうち、界面重合法により、ポリアルキレンエーテルグリコールビス（ヒドロキシ安息香酸エステル）を原料としてPC共重合体を製造する場合、洗浄工程において水相と有機相の分離が遅くなったり、分離が困難になるという問題があった。

【0003】

【特許文献1】 特開昭62-79222号公報

【特許文献2】 特開昭60-79072号公報

【特許文献3】 特開2002-173465号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ジエステルジオールを用いたポリカーボネート共重合体を製造する際に、水相と有機相とが容易に分離し得る高純度のジエステルジオールからなるポリカーボネート樹脂製造用モノマー及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、後述する一般式（I）で表されるポリアルキレンエーテルグリコールビス（ヒドロキシ安息香酸エステル）において、その合成原料に由来する不純物の含有量を制御することにより、上記目的が達成されることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

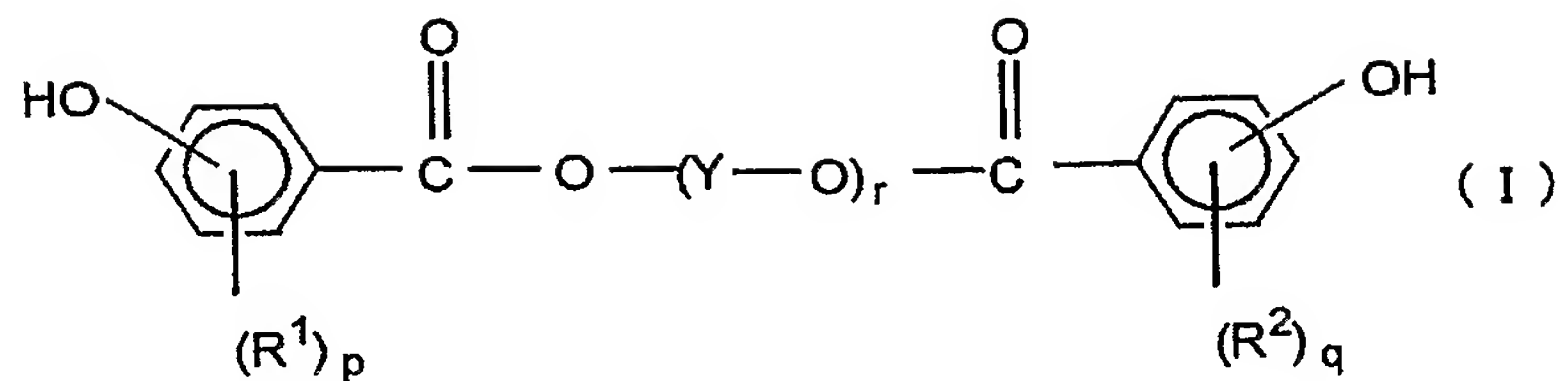
すなわち、本発明は、下記のポリカーボネート樹脂製造用モノマー及びその製造方法を提供するものである。

1. 下記一般式（I）

【0006】



## 【化1】



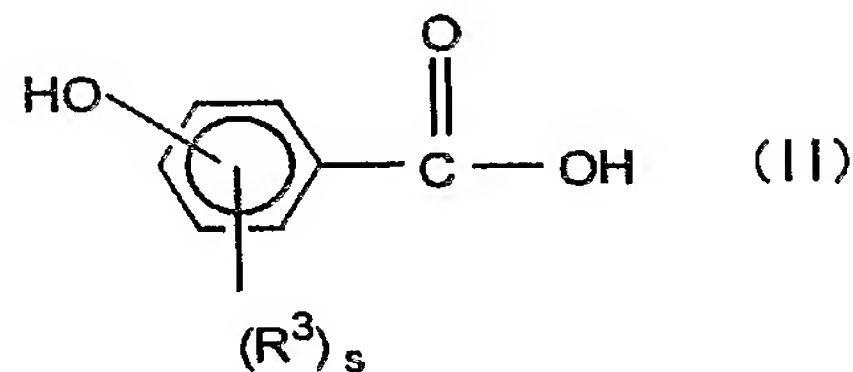
(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1～3 のアルキル基を示し、 $\text{Y}$  は炭素数 2～15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $p$  及び  $q$  は 0～4 の整数であり、 $r$  は 2～450 の整数である。)

【0007】

で表され、下記一般式 (II)

【0008】

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^3$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示す。 $s$  は 0～4 の整数である。)

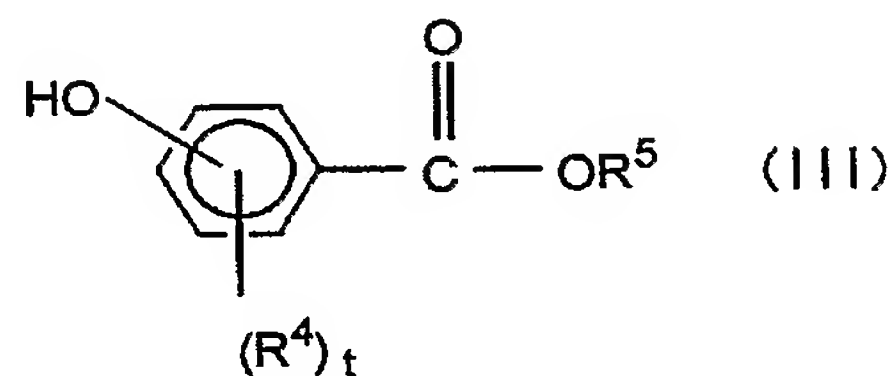
【0009】

で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量が 0.05 質量%以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

2. 下記一般式 (III)

【0010】

## 【化3】



(式中、 $\text{R}^4$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1～10 のアルキル基を示す。 $t$  は 0～4 の整数である。)

【0011】

で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が 1.0 質量%以下である上記 1 に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

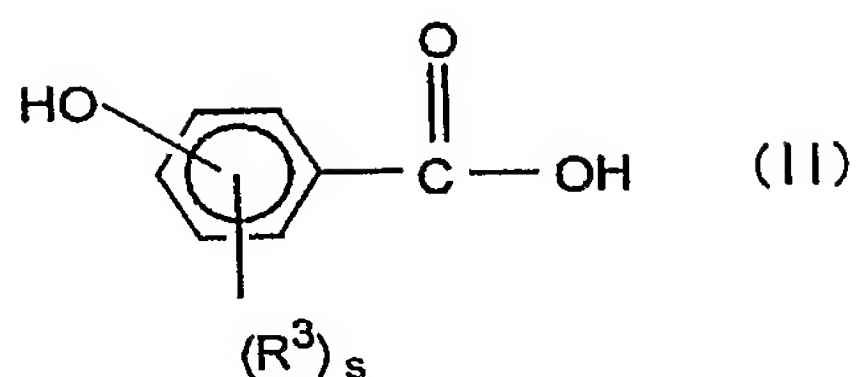
3. 一般式 (I) において、 $r$  が 2～200 である上記 1 又は 2 に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

4. 下記一般式 (II)

【0012】



【化4】



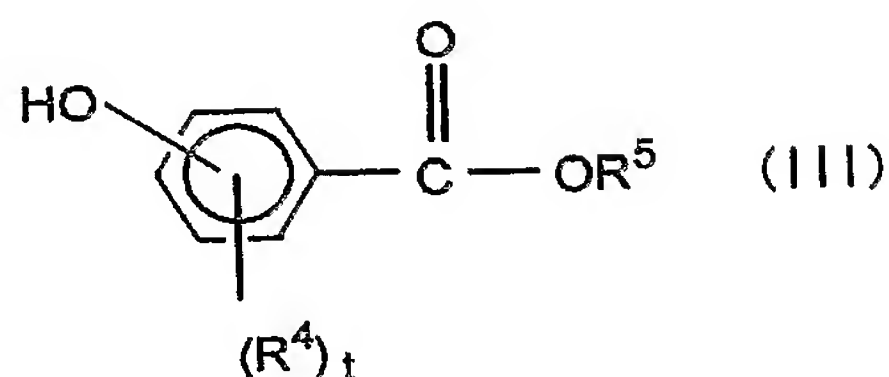
(式中、 $R^3$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示す。 $s$  は 0～4 の整数である。)

【0013】

で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式 (III)

【0014】

【化5】



(式中、 $R^4$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、 $R^5$  は炭素数 1～10 のアルキル基を示す。 $t$  は 0～4 の整数である。)

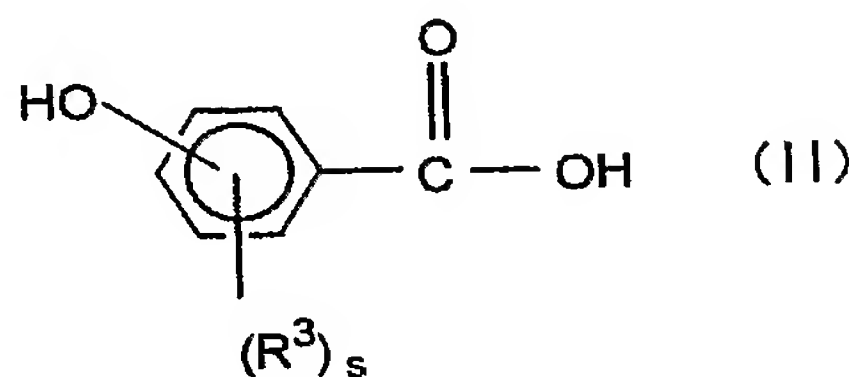
【0015】

で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させて得られる上記 1～3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマー。

5. 下記一般式 (II)

【0016】

【化6】



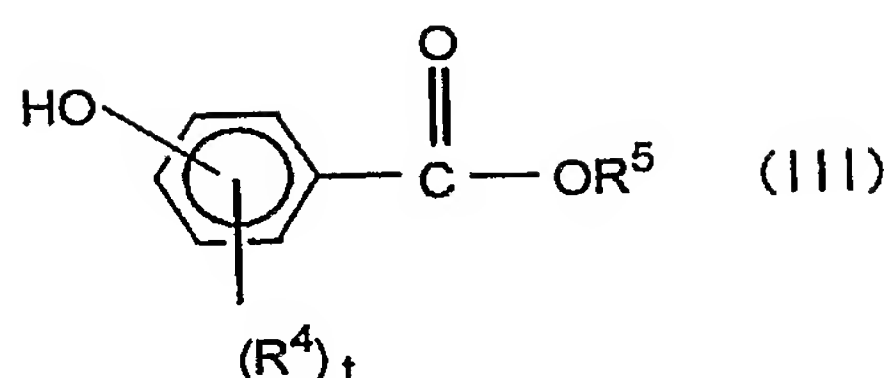
(式中、 $R^3$  は炭素数 1～3 のアルキル基を示す。 $s$  は 0～4 の整数である。)

【0017】

で表されるヒドロキシ安息香酸類又は下記一般式 (III)

【0018】

## 【化7】



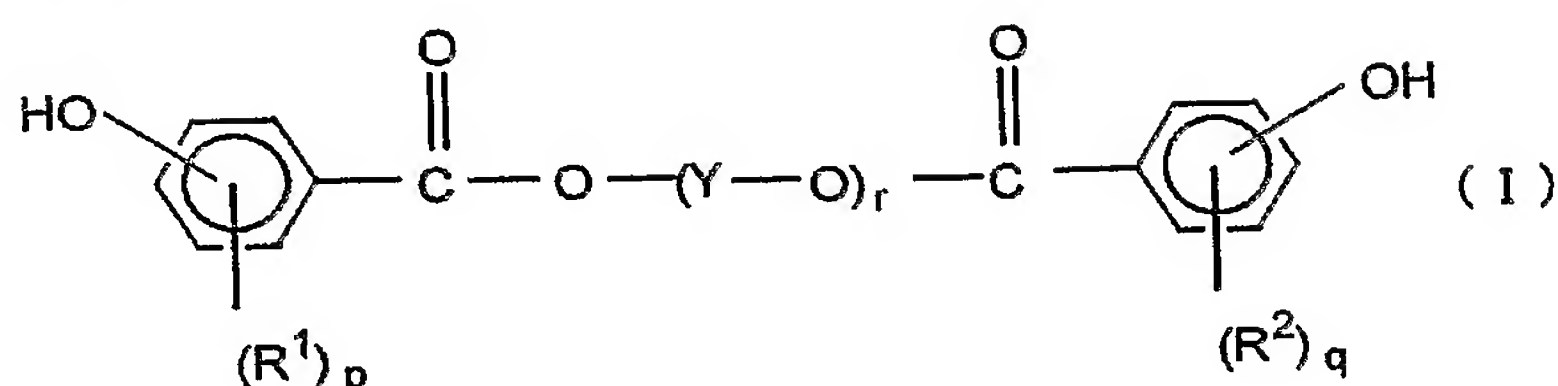
(式中、 $\text{R}^4$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。 $t$  は 0 ～ 4 の整数である。)

## 【0019】

で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させて、下記一般式 (I)

## 【0020】

## 【化8】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、 $\text{Y}$  は炭素数 2 ～ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $p$  及び  $q$  は 0 ～ 4 の整数であり、 $r$  は 2 ～ 450 の整数である。)

## 【0021】

で表される化合物を含む反応混合物を得た後、該反応混合物をアルカリ性水溶液で処理することを特徴とするポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。

6. アルカリ性水溶液の pH が 8 ～ 11 である上記 5 に記載のポリカーボネート樹脂製造用モノマーの製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明によれば、ジエステルジオールを用いた界面重合法による PC 共重合体の製造に好適な、高純度のジエステルジオールからなる原料を提供することができる。

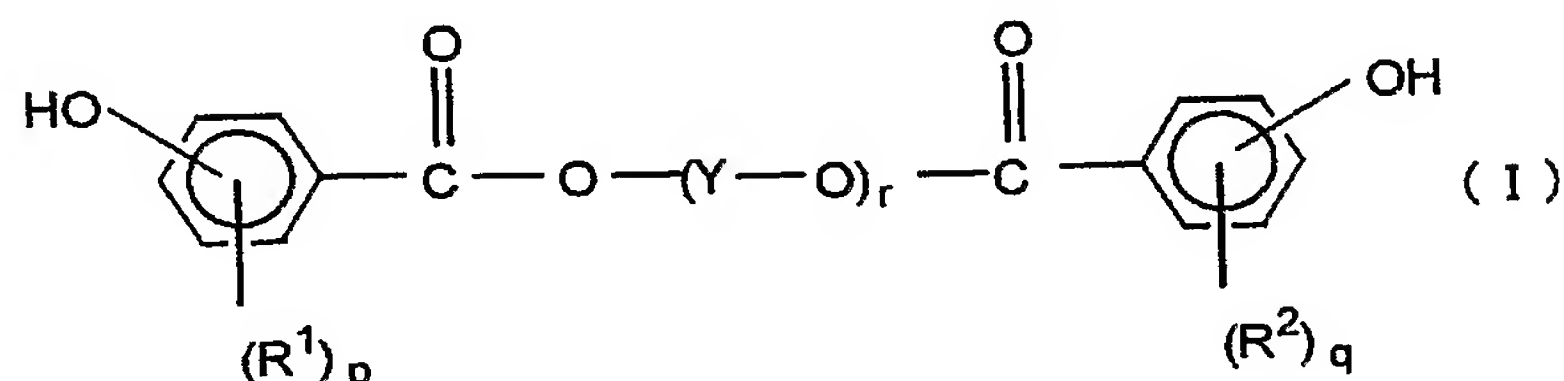
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

本発明の PC 樹脂製造用モノマーは、下記一般式 (I)

## 【0024】

## 【化9】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、 $\text{Y}$  は炭素数

2～15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。p及びqは0～4の整数であり、rは2～450の整数である。）

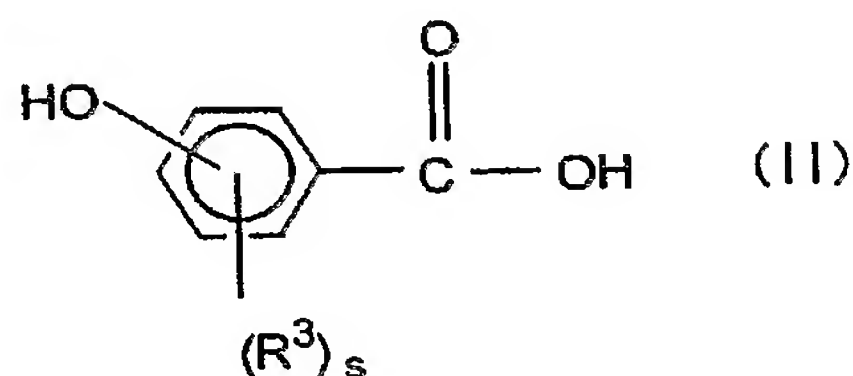
【0025】

で表される化合物である。上記一般式(I)において、 $R^1$  及び  $R^2$  で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。 $R^1$  が複数ある場合、複数の  $R^1$  は互いに同一でも異なってもよく、 $R^2$  が複数ある場合、複数の  $R^2$  は互いに同一でも異なってもよい。Yで示される炭素数2～15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチリデン基、ペンチレン基及びイソペンチレン基などのアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基及びイソペンチリデン基などのアルキリデン残基が挙げられる。rは2～200であることが好ましく、より好ましくは6～70である。

本発明において、上記PC樹脂製造用モノマーは、下記一般式(II)

【0026】

【化10】



(式中、 $R^3$  は炭素数1～3のアルキル基を示す。sは0～4の整数である。)

【0027】

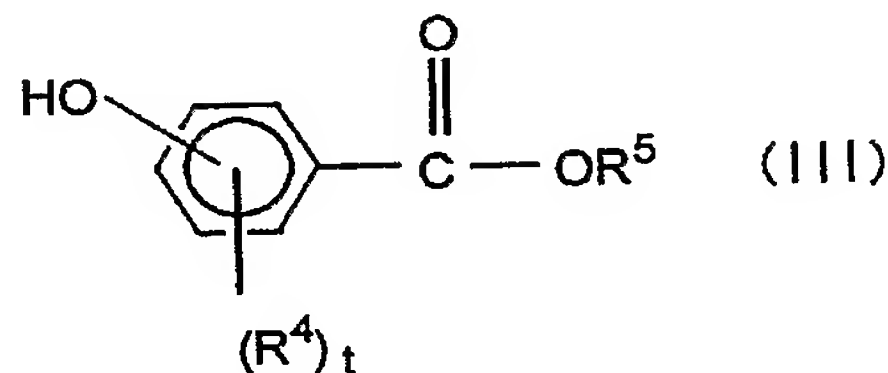
で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量が0.05質量%以下であることを要し、好ましくは0.01質量%以下である。上記PC樹脂製造用モノマーにおいて、不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量を0.05質量%以下とすることにより、PC樹脂を界面重合法で製造する際の洗浄工程において、水相と有機相との分離が良好となる。

上記一般式(II)で表されるヒドロキシ安息香酸類としては、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸(サリチル酸)、及びそれらベンゼン環上に炭素数1～3のアルキル基が置換したものなどが挙げられる。

本発明において、上記PC樹脂製造用モノマーは、さらに下記一般式(III)

【0028】

【化11】



(式中、 $R^4$  は炭素数1～3のアルキル基を示し、 $R^5$  は炭素数1～10のアルキル基を示す。tは0～4の整数である。)

【0029】

で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量が1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。上記PC樹脂製造用モノマーにおいて、不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有

量を 1.0 質量%以下とすることにより、PC 共重合体を界面重合法で製造する際の洗浄工程において、水相と有機相との分離がより一層良好なものとなる。なお、上記一般式 (III) において、 $R^5$  で示される炭素数 1~10 のアルキル基としては、上述した炭素数 1~3 のアルキル基に加えて、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基などが挙げられる。

上記一般式 (III) で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類としては、上記ヒドロキシ安息香酸類のアルキルエステル体が挙げられ、例えば *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、*p*-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル及び *p*-ヒドロキシ安息香酸 *n*-プロピルエステルなどが挙げられる。

#### 【0030】

上記一般式 (I) で表される PC 樹脂製造用モノマーは、上記一般式 (II) で表されるヒドロキシ安息香酸類又は上記一般式 (III) で表されるヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類と、ポリアルキレンエーテルグリコールとをエステル化反応させることにより、製造することができる。ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、ポリメチレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール及びポリプロピレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

ヒドロキシ安息香酸類とポリアルキレンエーテルグリコールとの脱水反応 (エステル化) に際し、反応溶媒としてトルエンやキシレンなどを用いることができる。反応は、溶媒の沸騰温度で水を共沸除去しながら行う。その際、触媒を適宜加えてもよい。触媒としては、硫酸、リン酸、*p*-トルエンスルホン酸、Ti や Sn 等の有機金属触媒などを挙げることができる。

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類とポリアルキレンエーテルグリコールとの脱水縮合反応 (エステル化) に際し、両者を、窒素等の不活性ガス雰囲気中で、あるいは減圧条件下でアルキルエステルに対応するアルコールを脱離させながら反応を行う。反応は、通常、無溶媒反応であり、反応温度は、通常 140~230℃ 程度である。その際、触媒を適宜加えてもよく、触媒としては Ti や Sn 等の有機金属触媒を用いることができる。

本発明においては、上記エステル化反応により得られる、上記一般式 (I) で表される化合物を含む反応混合物をアルカリ性水溶液で処理することにより、上記一般式 (II) で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類、上記一般式 (III) で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類の含有量を、上記所定量以下とすることができる。上記アルカリ性水溶液による処理としては、アルカリ性水溶液と有機溶媒で液-液抽出し、不純物をアルカリ性水溶液に溶解させ、上記一般式 (I) で表される化合物を有機溶媒に溶解させることにより、目的物と不純物とを分離する方法を用いることができる。

#### 【0031】

上記アルカリ性水溶液としては、pH が 8~11 のものを用いることが好ましい。アルカリ性水溶液の pH が 8 以上であると、不純物の有機溶媒への分配比が低くなるので、精製度が向上する。また、アルカリ性水溶液の pH が 11 以下であると、上記一般式 (I) で表される化合物のアルカリ性水溶液への分配比が低くなるので、収率が向上する。

上記アルカリ性水溶液としては、アルカリ金属 (ナトリウム、カリウムなど) やアルカリ土類金属 (マグネシウム、カルシウムなど) の水酸化物や炭酸塩、炭酸水素塩などの水溶液を用いることができる。

上記有機溶媒としては、上記一般式 (I) で表される化合物を溶解し、水溶液と分離して二相を形成するものであればよく、特に限定されない。例えば、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族や脂環式炭化水素類、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類を用いることができる。なお、有機溶媒相と水相との二相分離は、静置により行っても遠心分離により行ってもよい。

#### 【0032】



不純物として、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類を効率よく除去するため、上記アルカリ水溶液による処理操作の前処理としてアルカリ加水分解処理を行なってもよい。アルカリ加水分解は、上記アルカリ水溶液による処理と同様の条件で行なってもよいし、反応促進のため pH を 11 以上又は酸性条件で行った後に pH を 8 ~ 11 に調整してもよい。また、加熱してもよい。アルカリ加水分解処理の反応場としては、水溶液単相でも、水溶液／有機溶媒との二相でもよい。

#### 【実施例】

##### 【0033】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってな  
んら限定されるものではない。なお、各例における不純物量は下記の方法で測定した。

#### <不純物の測定方法>

下記の条件の HPLC（高速液体クロマトグラフィー）により、標準品により作成した  
検量線に基づいて定量した。

カラム：GLサイエンス社製 ODS-3

カラム温度：40℃

溶媒：0.5 質量% リン酸水溶液とアセトニトリルの容量比 1 : 2 混合液

流速：1.0 mL/分

##### 【0034】

#### 比較例 1

窒素導入管、真空装置、温度計及び攪拌機を備えた内容積 1 L フラスコに、Mn（数平  
均分子量）= 2000 のポリテトラメチレングリコール 200 g（0.1 モル）、p-ヒ  
ドロキシ安息香酸メチル 30.4 g（0.2 モル）、テトラブチルチタネート 2 mL 及び  
酢酸マグネシウム 0.5 g を入れた。混合物が溶融するまで、窒素中で 80 ~ 100℃ に  
加熱した。次に混合物を真空下で 230℃ にゆっくり加熱した。次に、混合物を真空下で  
冷却し、対応するポリテトラメチレングリコールビス（p-ヒドロキシ安息香酸エステル  
）を得た。この化合物中の不純物量を表 1 に示す。

##### 【0035】

#### 実施例 1

比較例 1 で得られた化合物 50 g を塩化メチレン 400 mL に溶解させ、攪拌機付きの  
内容積 2 L フラスコに投入した。ここに濃度 0.3 mol/L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 40  
0 mL を加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレン相に水  
200 mL を加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレンを  
エバポレータで留去し、40℃で一晩減圧乾燥した。得られた精製物中の不純物量を表 1  
に示した。

##### 【0036】

#### 実施例 2

比較例 1 において、ポリテトラメチレングリコールに代えて Mn = 3400 のポリエチ  
レングリコール 340 g（0.1 モル）を用いた以外は比較例 1 と同様に反応を行い、対  
応するポリエチレングリコールビス（p-ヒドロキシ安息香酸エステル）を得た。この化  
合物を、実施例 1 と同様の方法で精製した。得られた精製化合物中の不純物量を表 1 に示  
す。

##### 【0037】

#### 比較例 2

保護ガス導入管を有する反応容器中に Mn = 1000 のポリテトラメチレングリコール  
800 g（0.8 モル）及び p-ヒドロキシ安息香酸メチル 243 g（1.6 モル）を投  
入し、140℃に加熱して均質化した。ここにオクタン酸錫 3.9 g を添加し、180℃  
に加熱して、メタノールの離脱を開始させた。メタノールの離脱が終結した後、180℃  
で 1 時間攪拌し、その後、生成物を冷却し、対応するポリテトラメチレングリコールビス  
（p-ヒドロキシ安息香酸エステル）を得た。この化合物中の不純物量を表 1 に示す。

##### 【0038】

## 実施例 3

比較例 2 で得られた化合物 50 g を実施例 1 と同様にして精製した。不純物量を表 1 に示す。

## 実施例 4

比較例 2 で得られた化合物 50 g を 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 400 mL に溶解し、攪拌機付きの内容積 2 L フラスコに投入して 1 時間攪拌した。ここに濃度 2 mol/L 塩酸を徐々に滴下し、pH を 9 に調整した。塩化メチレン 400 mL を加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレン相に水 200 mL を加えて混合し、静置分離して塩化メチレン相を取り出した。塩化メチレンをエバポレータで留去し、40℃で一晩減圧乾燥した。得られた精製品中の不純物量を表 1 に示す。

## 【0039】

## 比較例 3

ディーン・スターク装置及び窒素導入管を取り付けた内容積 1 L の反応容器に、ポリテトラメチレングリコール ( $M_n = 1000$ ) 500 g (0.5 モル)、p-ヒドロキシ安息香酸 138 g (1.0 モル)、シュウ酸チタンカリウム 0.26 g (0.0007 モル) 及びキシレン 100 g 仕込んだ。190℃でキシレン還流下、脱水縮合 (エステル化) 反応を行った。反応は 5 時間で終了した。反応後キシレンを留去し、対応するポリテトラメチレングリコールビス (p-ヒドロキシ安息香酸エステル) を得た。この化合物中の不純物量を表 1 に示す。

## 実施例 5

比較例 3 で得られた化合物 50 g を実施例 1 と同様にして精製した。不純物量を表 1 に示す。

## 【0040】

## 【表 1】

	p-ヒドロキシ安息香酸 (質量%)	p-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル (質量%)
比較例 1	0.08	0.6
実施例 1	0.001	0.4
実施例 2	0.005	0.4
比較例 2	0.1	1.5
実施例 3	0.01	1.2
実施例 4	0.02	0.3
比較例 3	0.6	未検出
実施例 5	0.04	未検出

## 【0041】

## 参考例 1 (PC 共重合体の製造)

## (1) PC オリゴマーの調製工程

濃度 5.6 質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、ビスフェノール (BPA) 濃度が 13.5 質量%になるように BPA を溶解し、BPA の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。内径 6 mm、管長 30 m の管型反応器に、上記ビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液を 40 L/hr 及び塩化メチレンを 15 L/hr の流量で連続的に通すと共に、ホスゲンを 4.0 kg/hr の流量で連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を 40℃以下に保った。

管型反応器から送出された反応液は、後退翼を備えた内容積 40 L のバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらに BPA の水酸化ナトリウム水溶液を 2.8 L/hr、25 質量%水酸化ナトリウム水溶液を 0.07 L/hr、水を 17 L/hr、1 質量%トリエチルアミン水溶液を 0.64 L/hr の流量で供給し、29~32℃で反応を行った。槽型反応器から、反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し

、塩化メチレン相を採取した。このようにして得られたポリカーボネートオリゴマー溶液は、オリゴマー濃度 3 2 9 g/L、クロロフォルム基濃度 0. 7 4 モル/Lであった。

#### 【0 0 4 2】

##### (2) PC共重合体の重合工程

邪魔板 4 枚、パドル型攪拌翼を備えた内容積 1 L の槽型反応器に、上記 (1) の工程で得たオリゴマー溶液 1 3 7 mL、塩化メチレン 8 8 mL、比較例 1 で得られた化合物 5 g を仕込んだ。次いで、トリエチルアミン 8 5  $\mu$  L を仕込み、さらに 6. 4 質量%水酸化ナトリウム水溶液 1 8 mL を攪拌下に添加し、1 0 分間反応を行った。

塩化メチレン 1 0 mL に溶解した p - t e r t - ブチルフェノール 1. 1 8 g、ビスフェノール A 8. 1 g を溶解した 6. 4 質量%水酸化ナトリウム水溶液 7 1 mL を投入して更に 5 0 分間反応を続けた。

#### 【0 0 4 3】

##### (3) 洗浄工程

上記 (2) の工程で得られた反応液に塩化メチレン 1 0 0 mL を加えた後、攪拌を継続しながら反応液 5 0 mL を 5 0 mL メスシリンダーに取り、静置した。メスシリンダー中の溶液の分離状況を観察し、塩化メチレン相が溶液液面から離れるまでの時間を測定し、分離時間とした。

残りの溶液は、塩化メチレン相を分離し、その溶液に対して 1 5 体積%の 0. 0 3 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、0. 2 モル/L の塩酸で洗浄し、更に純水で 2 回洗浄を行い、洗浄後の水相の電気伝導度が 0. 0 1  $\mu$  S/m 以下になったことを確認した。

##### (4) フレーク化工程

上記 (3) の工程で得られた PC 樹脂の塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下に 1 0 0  $^{\circ}$ C にて乾燥処理した。得られた PC 樹脂の粘度数を ISO 1 6 2 8 - 4 (1 9 9 9) に準拠して測定した。結果を表 2 に示す。

#### 【0 0 4 4】

##### 参考例 2 ~ 8

参考例 1 (2) において、比較例 1 で得られた化合物の代わりに、実施例 1 ~ 5、比較例 2, 3 で得られた化合物を用いた以外は、参考例 1 と同様に行ない、同様の測定を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0 0 4 5】

##### 【表 2】

	モノマー	分離時間(分間)	PCの粘度数
参考例1	比較例1	58	47.0
参考例2	実施例1	14	46.6
参考例3	実施例2	18	47.2
参考例4	比較例2	60以上	46.5
参考例5	実施例3	30	46.2
参考例6	実施例4	19	45.8
参考例7	比較例3	60以上	45.7
参考例8	実施例5	28	46.0

##### 【産業上の利用可能性】

#### 【0 0 4 6】

本発明の PC 樹脂製造用モノマーを用いれば、PC 共重合体を生産性良く製造することができる。



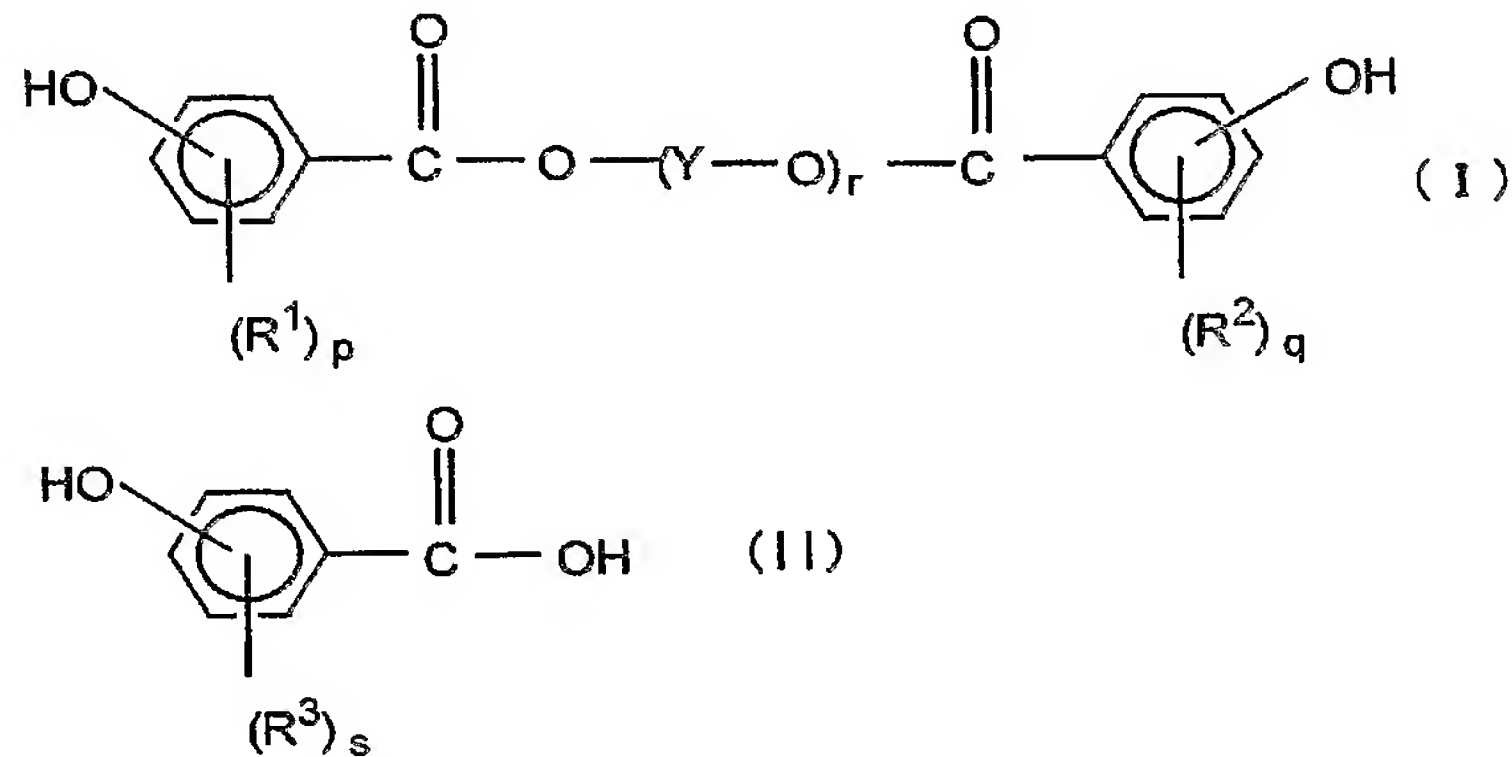
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 ジエステルジオールを用いたポリカーボネート共重合体を製造する際に、水相と有機相とが容易に分離し得る高純度のジエステルジオールからなるポリカーボネート樹脂製造用モノマー及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表され、下記一般式 (II) で表される不純物としてのヒドロキシ安息香酸類の含有量が 0.05 質量% 以下であるポリカーボネート樹脂製造用モノマーである。

## 【化 1】



( $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、Y は炭素数 2 ~ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 $R^3$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 $p \sim s$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $r$  は 2 ~ 450 の整数である。)

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【整理番号】 IP1004  
【提出日】 平成16年12月 8日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2004- 42494  
【承継人】  
    【識別番号】 000183646  
    【氏名又は名称】 出光興産株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100078732  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大谷 保  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 承継人であることを証明する書面 1  
    【援用の表示】 特許第1 8 7 3 6 2 9号 (他9 8件) に関する「合併による移転  
登録申請書」 (平成1 6 年9 月3 0 日提出)  
    【物件名】 被承継人の住所を証明する書面 2  
    【援用の表示】 特許第1 8 7 3 6 2 9号 (他9 8件) に関する「合併による移転  
登録申請書」 (平成1 6 年9 月3 0 日提出)  
【包括委任状番号】 0000937

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 4 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 3 6 5 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 6 月 3 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号
氏 名	出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 4 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社